

STABLE SUSPENSION DISPERSING INORGANIC FILLER IN ORGANIC POLYHYDROXY COMPOUND

Patent number: JP54047751
Publication date: 1979-04-14
Inventor: BURUFU FUON BONIN; PEETERU FUEEREBUARUTO
Applicant: BAYER AG
Classification:
- **International:** C08G18/63; C08K3/00; C08G18/00; C08K3/00; (IPC1-7): C08G18/48; C08L101/06
- **European:** C08G18/63V; C08K3/00P5
Application number: JP19780105694 19780831
Priority number(s): DE19772739620 19770902

Also published as:

EP0001066 (A1)
US4250077 (A1)
US4198333 (A1)
ES473034 (A)
DE2739620 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP54047751

Abstract of corresponding document: **US4198333**

The instant invention is directed to a suspension which is stable in storage comprising: (1) 0.5 to 80%, by weight, based on the total suspension, of an inorganic filler in (2) 20 to 99.5%, by weight, based on the total suspension, of polyhydroxyl compounds containing aliphatic or cycloaliphatic combined hydroxyl groups, wherein said polyhydroxyl compounds (2) contain from 0.05 to 10% by weight based on (1)+(2) of a graft polymer and stabilizer which was produced by the free radical polymerization of (a) from 1 to 35%, by weight, based on the graft polymer, of an olefinically unsaturated carboxylic acid and (b) from 0 to 60%, by weight, based on the graft polymer, of other olefinically unsaturated monomers, in the presence of (c) from 5 to 99%, by weight, based on the graft polymer, of polyhydroxyl compounds, wherein the carboxyl groups of the graft polymer are completely or partially neutralized by organic or inorganic bases.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫公開特許公報 (A)

昭54—47751

⑤Int. Cl.²
C 08 L 101/06
C 08 G 18/48

識別記号 ⑥日本分類
25(1) D 6
25(1) D 3
26(5) G 111.2
25(1) A 121.12

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)4月14日
7016—4 J
7133—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

④無機充填材が有機ポリヒドロキシ化合物中に分散している安定なサスペンション

②特 願 昭53—105694

②出 願 昭53(1978)8月31日

優先権主張 ②1977年9月2日③西ドイツ
(DE)④P2739620.9

⑦発 明 者 ヴルフ・フォン・ボニン
ドイツ連邦共和国レーヴアーク
ーゼン1メンデルスゾーン・シ
ュトラーセ30

⑦発 明 者 ペーテル・フエーレヴァルト
ドイツ連邦共和国ライヒリンゲ
ン1フアザーネンシュトラーセ
20

⑦出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーヴアーク
ーゼン・バイエルヴェルク (番
地なし)

⑦代 理 人 弁理士 川原田一穂

明 細 書

1. 発明の名称 無機充填材が有機ポリヒドロキシ
化合物中に分散している安定なサ
スペンション

2. 特許請求の範囲

1. (1) サスペンション全体を基準にして0.5～
80重量%の無機充填材を

(2) サスペンション全体を基準にして20～
99.5重量%の脂肪族又は脂環族基に結合
したヒドロキシ基を含有するポリヒドロ
キシ化合物

に分散させて調製されるサスペンションに於いて、
ポリオール成分(2)が安定剤として(1)+(2)を基準に
して0.05～10重量%のグラフトポリマーを含有し、前記グラフトポリマーがポリヒドロキシ化
合物の存在下で

(a) グラフトポリマーを基準にして1～35重量
%のオレフィン系不飽和カルボン酸及び

(b) グラフトポリマーを基準にして0～60重量
%の他の不飽和モノマー

をラジカル重合することによつて製造されたもの
であり、しかも前記グラフトポリマーのカルボキ
シル基が有機又は無機塩基で完全に又は部分的に
中和されていることを特徴とする貯蔵安定性の良
いサスペンション。

2. ポリヒドロキシ化合物(2)としてポリエーテ
ルポリオールを使用することを特徴とする特許請
求の範囲第1項記載のサスペンション。

3. 無機充填材(1)として炭酸カルシウム特に白
亜をベースとする充填材を使用することを特徴と
する特許請求の範囲第1項または第2項記載のサ
スペンション。

4. オレフィン系不飽和カルボン酸(a)として(メ
タ)－アクリル酸を使用することを特徴とする特
許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記
載のサスペンション。

5. 他のモノマー(b)としてスチレンを使用する
ことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第
4項のいずれかに記載のサスペンション。

6. 製造を5～45℃の温度にて行なうことを

特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のサスペンション。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタンの製造に適当な「無機充填材がポリヒドロキシ化合物中に分散している安定なサスペンション」及びそれをポリウレタン樹脂の製造に使用することに関する。

混成材料を作るために有機原料と無機原料を組み合わせることは、例えば無機充填材によるゴムもしくは熱可塑性プラスチックの充填、無機顔料によるラッカーの着色、またはモールド成形プラスチックの製造のときに、ずっと以前から工業的に知られている。

上述のゴム、熱可塑性プラスチックまたはモールド成形プラスチックは本質的に固体であり充填材は混入の後にもその物理的形状を実質的に変えないそれらとは対照的に、ポリウレタン化学で通常使用されるポリオールは液状物質でポリイソシアネートとの反応後に初めて固体又はゴムに変わる。

て、以下に詳細に記述する特別なカルボキシル基含有ポリヒドロキシ化合物に無機充填材を分散させ、更に必要に応じてそのように形成されたサスペンションを他のポリヒドロキシ化合物で希釈することによつて達成することができた。カルボキシル基含有ポリヒドロキシ化合物はこの場合分散プロセスと同時に製造されることもある。

この方法によつて更に処理を進める間に、この方法で製造されたサスペンションをポリウレタンに変えようとする場合、カルボキシル基が大混乱を引起すことが判つた。しかしながら、驚くべきことに、そのカルボキシル基を無機又は有機塩基で完全に又は部分的に中和すれば、ポリウレタンに変えられる安定で大混乱を起こさないサスペンションが形成されることが判つた。

本発明は、

- (1) サスペンション全体を基準にして0.5~80重量%の無機充填材が
- (2) サスペンション全体を基準にして20~99.5重量%の脂肪族又は脂環族基に結合したヒドロ

無機充填材は通常2以上の比重を持つているが、ポリオールの比重は一般に1のオーダー（即ち、約1）である。このように前記の2成分の比重の間には大きな相違があるので、非常に細かく粉砕された無機顔料のサスペンションでも、特にポリオールが実際の処理に一般に要求される比較的低い粘度を有するときには、ある期間後にポリオール中に沈殿物を生じる。

この問題はポリウレタン化学に無機充填材を使用するときに相当な障害となる。理解できることであるが、肝臓安定性があり従つて肝臓の間又は使用前にサスペンションを均一化するための更に別な混合プロセスを不必要にする形でサスペンションを得ることは望ましいことである。

従つて、本発明の目的は、ポリウレタンの製造に使用されるタイプのポリオールに無機充填材が分散している肝臓安定性の良いサスペンションを製造することである。

この目的は、驚くべきことにドイツ特許出願P 2 7 / 4 2 9 / . 2 に記載されたプロセスに従つ

キシル基を含有するポリヒドロキシ化合物に分散しているサスペンションに於いて、ポリオール成分(2)が(1)+(2)を基準にして0.05~10重量%好ましくは0.1~3重量%のグラフトポリマーを含有し、前記グラフトポリマーがポリヒドロキシ化合物の存在下で

- (a) グラフトポリマーを基準にして1~35重量%好ましくは2~20重量%のオレフィン系不飽和カルボン酸及び
- (b) グラフトポリマーを基準にして0~60重量%好ましくは5~40重量%の他の不飽和モノマー

をラジカル重合することによつて製造されたものであり、しかも前記グラフトポリマーのカルボキシル基が有機又は無機塩基によつて完全に又は部分的に中和されていることを特徴とする肝臓安定性の良いサスペンションに関する。

本発明はまた本発明にかかる方法によつて得られた分散体をイソシアネート重付加プロセスによる発泡及び非発泡ポリウレタン樹脂の製造に於け

る出発原料成分として使用することにも関する。

本発明の範囲に於いては、“無機充填材”という術語には公知の無機顔料も含まれる。それらの無機充填材には、例えばその荷電又は親水性を変えるために、その表面を中性、塩基性又は酸性の有機又は無機化合物で予め処理したものも含まれる。無機充填材は本質的には固体の無機物質であり、その粒子は針状、葉状、球状または不規則な粒子の形状をとり、無定形、変態または結晶であり、そしてその粒子の直径は本質的には10ミクロン以下である。そのDIN 53/95による40μmのふるい上の残渣は1重量%以下であるべきである。

このタイプの適当な充填材には、例えばカオリン、タルク、マイカ、燐灰岩、磨岩、アスベスト粉末、ガラス、白亜、ドロマイト、ベントナイト、リン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩、ポリリン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩、リン酸のアルカリ土金属塩、ポリリン酸のアルカリ土金属塩、カーボンブラック、黒鉛、セメント、酸

ロキシ化合物は、ポリウレタン化学でそれ自体公知の種類の周囲温度で液状であるポリオールが好ましい。

これらの化合物は一般に2〜8個好ましくは2〜3個のヒドロキシ基を含み、500以上好ましくは1800〜7000の分子量を有する。しかしながら、上述の分子量範囲のポリオールに加えて、それより低い分子量例えば62〜500のポリオールを含むポリオール混合物も使用してよいが、後者のポリオールは混合物の70重量%以下であることが好ましい。好ましいポリヒドロキシ化合物には、上述の要求を満足させるポリヒドロキシ-ポリエステル、-ポリエーテル、-ポリアセタール、-ポリカーボネートまたは-ポリエステルアミドが含まれる。相当するポリヒドロキシポリエーテルは特に好ましい。というのは、それは1つには一般に比較的粘度であり、また他方ではそれはグラフト反応の良好なベースであるからである。

使用するのに適当なヒドロキシ基含有ポリエ

化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、煙突のすず、鉍石の溶解（スラッグ）、岩石粉末、二酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、石英くず、粉砕した頁岩、けい酸などが含まれる。白亜またはドロマイトのような炭酸カルシウム充填材が本発明にかかるプロセスに特に好適であるほか、タルク、カオリン及び酸化アルミニウム水和物も好適である。

完全に又は部分的に中和されたカルボキシル基含有グラフトポリマーは、本発明にかかる充填材サスペンションに於ける連続相として使用される。その場合、前記グラフトポリマーはポリウレタン化学でそれ自体公知の種類のポリヒドロキシ化合物にオレフィン系不飽和カルボン酸及び必要に応じて他のビニルモノマーをグラフトし、その後中和することによつて作られ、好ましくはカルボキシル基を含まないポリヒドロキシ化合物と混合した形で使用される。

この特別なグラフト反応によつて変性され、また混合にも使用することができる適当なポリヒド

ステルは、例えば多価アルコール好ましくは2価アルコール（3価アルコールを加えてもよい）と多価カルボン酸好ましくは2価カルボン酸との反応生成物である。もちろんポリエステルを合成するのに遊離のポリカルボン酸に代えて相当するポリカルボン酸の無水物または相当するポリカルボン酸の低級アルコールエステルまたはそれらの混合物を使用することもできる。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環族、芳香族及び/またはヘテロ環式であり、それらは例えばハロゲン原子で置換されていてもよく、更に/または不飽和であつてもよい。

例として次のものが挙げられる。コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、二量化及び三量化脂肪酸、例えばオ

レイン酸（単量体の脂肪酸と混合してもよい）、テレフタル酸ジメチル及びテレフタル酸ビスグリコールエステル。

適当な多価アルコールには例えばエチレングリコール、プロピレングリコール-（1,2）及び-（1,3）、ブチレングリコール-（1,4）及び-（2,3）、ヘキサンジオール-（1,6）、オクタンジオール-（1,8）、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール（1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン）、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール-（1,2,6）、ブタントリオール-（1,2,4）、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール及びソルビトール、メチルグリコサイド、それにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールが含まれる。ポリエ

ステルはある割合のカルボキシル末端基を含んでもよい。ラクトン例えばε-カプロラクTONのポリエステルまたはヒドロキシカルボン酸例えばω-ヒドロキシカプロン酸のポリエステルも使用してもよい。

本発明に従つて好ましく使用される少なくとも2、一般に2〜8好ましくは2〜3個のヒドロキシル基を有するポリエーテルもそれ自体公知の種類のものであり、それは例えば①エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイドもしくはエピクロルヒドリンのようなエポキシサイドまたはテトラヒドロフランをそれ自身と例えばBF₃の存在下で重合させることによつて、または②これらのエポキシサイドを混合物として若しくは2種以上を順次に反応性水素原子を有する開始剤例えば水、アンモニア、アルコールまたはアミン例えばエチレングリコール、プロピレングリコール-（1,3）または-（1,2）、トリメチロールプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アニリン、エタノール

ルアミンまたはエチレンジアミンに付加させることによつて合成される。ドイツ特許公告第1176358号及び第1064938号に記載されたシヨ糖ポリエーテルも本発明に従つて使用してもよい。多くの場合、主として（ポリエーテル中に存在する全てのヒドロキシル基を基準にして90重量多までの）第1級ヒドロキシル基を含有するポリエーテルを使用することが好ましい。ビニルポリマーで変性したポリエーテル、例えば米国特許第3383351号、第3304273号、第3523093号及び第3110695号、及びドイツ特許第1152536号に記載されたようにポリエーテルの存在下でステレン及びアクリロニトリルを重合することによつて得られたもの並びにOH基を有するポリブタジエンも適当である。

適当なポリアセタールには、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4,4'-ジオキシエトキシ-ジフェニルジメチルメタン及びヘキサンジオールのようなグリコール及びホルム

アルデヒドから合成される化合物が含まれる。本発明の目的に適当なポリアセタールは、環状アセタールの重合によつても合成される。

ヒドロキシル基を含有する適当なポリカーボネートにはそれ自体公知のタイプのもの、例えばプロパンジオール-（1,3）、ブタジオール-（1,4）及び/又はヘキサンジオール-（1,6）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールもしくはテトラエチレングリコールのようなジオールとジアリールカーボネート例えばジフェニルカーボネートまたはホスゲンとの反応によつて合成されるものが含まれる。

適当なポリエステルアミド及びポリアミドには例えば飽和及び不飽和の多価カルボン酸またはその無水物並びに飽和及び不飽和の多官能性アミノアルコール、ジアミン、ポリアミン及びそれらの混合物から合成される主として線状の縮合物が含まれる。

本発明に従つて使用されるこれらの化合物の代表的なものは、例えば High Polymers, Vol. XM.

" Polyurethanes. Chemistry and Technology "

発行: Saunders-Frisch. Interscience
Publishers, New York, London. Vol. I. 1962.
32~42ページ及び44~54ページ、及び
Vol. II. 1964. 5~6ページ及び198~
199ページ、並びに Kunststoff-Handbuch.
Vol. VI. Vieweg-Höchtlen 著. Carl-Hanser-
Verlag 発行. Munich. 1966. 例えば45~
71ページに記載されている。

もちろん、イソシアネートと反応可能な水素原子を少なくとも2個含有し、かつ500~10,000の分子量を有する上述の化合物の混合物、例えばポリエーテルとポリエステルとの混合物を使用してもよい。少なくとも2個のヒドロキシル基を含有し、62~500の分子量を有する化合物を本発明に従つて(場合によつては他の新たな出発原料と一緒に)使用することも適當である。このような化合物は一般に2~8個のヒドロキシル基好ましくは2~3個のヒドロキシル基を有する。

次のものはそのような化合物の例である。エテ

しかしながら、高分子量の重付加物または重縮合物が細かく分散した形または溶解した形で含まれるポリヒドロキシ化合物も本発明に従つて使用してもよい。このような変性ポリヒドロキシ化合物は、重付加反応(例えば、ポリイソシアネート及びアミノ官能性化合物の間の反応)または重縮合反応(例えば、ホルムアルデヒド及びフェノール及び/またはアミンの間)を上述のヒドロキシル基を有する化合物の中でその場で直接行なえば得られる。このような方法は例えばドイツ特許公告第1/68075号及び第1/260/42号、並びにドイツ特許公開第2234/34号、第2423984号、第251/2385号、第251/3815号、第2550796号、第2550797号、第2550833号及び第2550862号に記載されている。しかしながら、このタイプの変性ポリヒドロキシ化合物はまた米国特許第38694/3号またはドイツ特許公開第2550860号に従つて、予め調製されたポリマー水分散体をポリヒドロキシ化合物と混

特開昭54-47751(5)

レングリコール、プロピレングリコール-(1.2)及び-(1.3)、ブチレングリコール-(1.4)及び-(2.3)、ペンタンジオール-(1.5)、ヘキサジオール-(1.6)、オクタンジオール-(1.8)、ネオペンテルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール-(1.2.6)、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール及びソルビトール及びそれらのエトキシ化またはプロポキシ化生成物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量500以下のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、分子量500以下のポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、分子量500以下のポリブチレングリコール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチル-ヒドロキノン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン。

合し、それからその混合物から水を除去することによつても得られる。

上に示したタイプの変性ポリヒドロキシ化合物をポリイソシアネート重付加プロセスに於ける出発原料として使用すると、多くの場合、機械的性質が実質的に改良されたポリウレタン樹脂が得られる。

本発明にかかるプロセスでは、上述のポリヒドロキシ化合物の混合物も使用してよい。もし適當ならば、ポリオールは他の添加剤例えば鎖伸長剤、安定剤、発泡剤、着色剤、乳化剤、水などと混合してもよい。

しかしながら、ポリオールまたはポリヒドロキシ化合物という術語は本発明の説明では純粋なポリオールを意味する。

本発明の範囲内では、ポリヒドロキシ化合物としては、本発明にかかるサスペンションの製造に特に適當であるので、ポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。この場合、プロピレンオキサイドまたはエチレンオキサイドまたはそれ

らの混合物をベースとして公知のプロセスによつて得られ約1800~7000の分子量を有するポリエーテルポリオールが特に有益である。3~4重量部好ましくは10~30重量部のエチレンオキサイドを導入したそのようなポリエーテルポリオールが特に有益である。この場合、エチレンオキサイドはランダムに導入してもよいが、エチレンオキサイドはポリエーテルポリオール鎖の末端にポリマーブロックとしてまたはポリエーテルポリオール鎖に導入された混合ブロックとしてエチレンオキシド:30重量部以上の割合で存在することが好ましい。上に詳述したタイプのポリエーテルの混合物も適当である。

遊離カルボキシル基は、第1段階で不飽和カルボン酸及び必要に応じて他のオレフィン系不飽和モノマーによるラジカル開始のグラフト重合反応によつてポリヒドロキシ化合物に導入することが好ましい。このプロセスはポリヒドロキシ化合物がグラフト重合の唯一の反応媒体として働くので有機溶剤なしで行なわれる。

オキシサンの存在下で行なつてもよい。分散プロセスの後、一般には使用したいかなる溶剤も蒸留によつて除去する。しかしながら、本発明では溶剤なしで操作することが好ましい。

グラフトポリマー即ち安定剤のカルボキシル基は、充填材を安定剤含有ポリオール相に分散させる前又は好ましくは分散させた後に、有機又は無機塩基で完全に又は部分的に中和する。

この目的にはカルボキシル基に対して0.01~2好ましくは0.1~1、特に0.5~1特に好ましくは約1塩基当量を用いる。これは例えば本安定剤のはいった未だ中和されていないポリオール溶液に攪拌しながら塩基を混入するか、または好ましくは例えば新しく製造した「無機充填材が安定剤含有ポリオールに分散した分散体」に攪拌しながら塩基を混入することによつて行なわれる。もし、商業的な理由から好ましいと思われる場合には、本安定剤それ自身を既に部分的に又は完全に中和した形で使用することもできる。

中和に適当な無機塩基には、例えば周期律表の

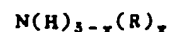
このプロセスでは本発明にかかるサスペンション中に連続相として本来的に存在するポリオールの全量をこのグラフト重合反応に供することができ。しかしながら、このプロセスは最初は連続相としてサスペンション中に本来的に存在するポリオールの全量の一部だけをグラフト重合反応に供しそれからこの方法で得られたグラフトポリマーをより多くの未変性ポリオールで希釈することによつて行なうことが好ましい。この方法では上に述べた2つのポリオールは同一でも異なつていてもよい。

無機充填材はグラフトポリマーを未変性ポリオールと混合した後分散させることが好ましいけれども、分散プロセスの後ならば安定剤を混入することもできる。分散プロセスは原料成分を十分攪拌しながら-30~180℃好ましくは5~45℃にて0.1~12時間かけて行なわれる。

分散プロセスは溶剤例えば水、アセトン、酢酸エチル、塩化メチレン、メタノール、ジメチルホルムアミド、トルエン、クロロベンゼンまたはジ

第1~第3主族の元素の酸化物、炭酸(水素)塩、ケイ酸塩、アルコラートまたは好ましくは水酸化物が含まれる。水酸化ナトリウム及び水酸化カルシウムが特に好ましいが、塩基は水溶液及び固体(場合によつては粉末として)の両方の形で使用してもよい。

適当な有機塩基として好ましいものには、第1級、第2級または第3級モノアミンまたはポリアミンが含まれるが、それらは芳香族、芳香族基置換脂肪族、脂環族、ヘテロ環式好ましくは脂肪族のものである。実際にはカルボン酸と塩を形成し得る全てのアミンが使用される。次のものはその例として挙げられる。



(式中、 $x=0, 1, 2, 3$)

Rはメチル、エチル、メタノール、プロピル、イソプロピル、イソプロパノール、ブチル、ヘキシル、ドデシル、ステアシル、オレイル、イソオクチル、ベンジル、アミノエチル、アミノプロピル、アビエチニル、フェニルまたはジメチルアミノプ

ロピル基を表わす。)

塩基の混合物または混合された置換アミンまたはオリゴマー状もしくはポリマー状もしくは塊状アミンも適当である。アンモニア、トリエチルアミン、エチレンジアミン、それらのN-置換生成物並びにエタノールアミン及びそのエトキシ化及びプロポキシ化生成物も特に適当であることが証明された。アミゾン、エナミン、グアナジンまたはアジリジンは中和剤として適当である。

本発明の範囲内のグラフトポリマーは、ポリオールまたはポリオール混合物を、(必要に応じて上述のような溶剤の存在下及び必要に応じてカルボキシ基を有しない他のオレフィン系不飽和モノマーの存在下で)、 α, β -オレフィン系不飽和カルボン酸と混合し、この混合物を、ラジカル形成剤を添加してそれを分解温度まで加熱するか、又はラジカル形成剤を添加することなしに重合が始まる温度まで加熱することによつて、ラジカル重合させると、得られる生成物である。もちろん重合は高エネルギー放射線によつて開始させて

もよい。

ラジカル形成剤としては重合化学で公知のラジカル形成剤例えばアゾ化合物をベースとするもの、又は過酸化物をベースとするもの及びいわゆるレッドックス系が使用される。特に好ましいラジカル形成剤には例えばアゾジイソプロピロニトリル、ジベンゾイルパーオキサイド、 β -アチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジ- β -アチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド及び特に β -アチルパーオクトエート、並びに比較的低温でも有効なラジカル形成剤例えば過酸化物/アミン、過酸化物/アスコルビン酸、ホウ素アルキル(bor alkyl)化合物/空気、過酸化物/ SO_2 、 H_2O_2 /Fe²⁺または低温で分解する過酸化物例えばジイソプロピル過炭酸エステルが含まれる。

適当な α, β -不飽和カルボン酸には、無水マレイン酸に加えてマレイン酸、フマル酸またはそれらの半エステルもしくは半アミド、またはイタコン酸、または特にアクリル酸及びメタクリル酸

が含まれる。入手が容易なので、アクリル酸は本発明にかかる安定剤として使用されるグラフトポリマーの製造に好ましい α, β -不飽和カルボン酸である。

一般にはグラフトポリマー全体を基準にして1~35重量%好ましくは2~20重量%の α, β -不飽和カルボン酸がグラフトポリマーの製造に使用される。特に5~15重量%の α, β -不飽和カルボン酸を使用することが有利であり、得られたグラフトポリマーはその後他の未変性ポリオールに加えられる。

グラフトポリマー全体を基準にして60重量%以下好ましくは5~40重量%の割合で使用される他のオレフィン系不飽和モノマーには、例えばハロゲン化ビニル、ビニルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルエステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステル及びビニル芳香族物質が含まれる。酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル、(メタ)アクリルエステル及び特

にスチレンが好ましいことを強調しなければならない。他の極性モノマー例えばアミノアルキル(メタ)アクリレート、オキシアルキル(メタ)アクリレート、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドンまたはビニルピリジンを使用することがしばしば有利である。

α, β -不飽和カルボン酸に加えて使用されるこれらのモノマーは、ポリオール中に於けるグラフトポリマーの混和性(適合性)を改善し、また本発明にかかるサスペンションの安定性を改善する。

本発明で完全に又は部分的に中和される特に好ましい安定剤には、ポリエーテルポリオール、アクリル酸又はメタクリル酸並びにスチレンのグラフトポリマーまたはコポリマーが含まれる。というのは、それらは一般には未変性ポリオールに容易には溶解しないからである。

グラフトポリマーは、上述のように例えばサスペンションの製造に提供されるポリオールの全量を α, β -不飽和カルボン酸及び必要に応じて他のモノマーと混合し、それから重合することによつ

てその場で製造される。しかしながら、グラフトポリマーは別に製造し、それからポリオールと充填材の和を基準にして0.05〜1.0重量%好ましくは0.2〜3重量%の割合で最初のサスペンションに加えることが好ましい。

本発明に従つて得られる無機充填材がポリオールに分散している安定化されたサスペンションは、約0.5〜8.0重量%の充填材を含有する。しかしながら、充填材の含有率はサスペンション全体を基準にして1.0〜4.5重量%特に1.5〜3.5重量%が好ましい。

粘度の増加したサスペンションが凝じられない用途には、それより高い充填剤含有率も用いられる。

今までに知られている充填材含有ポリオール中の充填材の沈降は、2つの現象によつて示される。例えば試験管をこの種の不安定なサスペンションで満たすと、ほとんど充填材を含んでいないポリヒドロキシ化合物の透明な層が、液体表面のすぐ下の位置に急速に形成される。更に充填材粒子が

試験管の底に沈殿し、そのため短時間の後に多かれ少なかればつきりと互いに分離した3層が認められる。

表面付近の分散質の乳濁のような分離という最初に述べた現象は、本発明にかかる方法によつて非常に確実に減少することがわかつた。それにもかかわらず、いくつかの充填材サスペンションは未だ貯蔵容器の底に沈殿物が皮のように張り付く傾向がある。そのような場合、サスペンションを製造するとき、即ち充填材を加えるとき及び加えた後、60℃以上の温度を避け、このプロセスを−30〜+60℃好ましくは+5〜+45℃で実施すれば、そのような望ましくない現象を抑制することができる。このことは驚くべきことである。何故ならば、サスペンションの安定化に多分決定的要因となるであろう「カルボキシル基含有ポリマー」と「充填材粒子の表面」との間の反応は低温よりも高温に於いてより迅速により完全に行なわれるものと期待されたであろうからである。

本発明にかかるこれらのサスペンションの製造

のもうひとつの手法によれば、分散プロセス及びグラフト重合反応をワンポット(one-pot)プロセスで行なうこともできる。このプロセスでは、未変性ポリオール、無機充填材、不飽和カルボン酸、必要に応じてラジカル形成剤及び必要に応じて他のオレフィン系不飽和モノマーの混合物をラジカル形成剤の分解温度以上の温度即ち−30〜+80℃で好ましくは+5〜+45℃にて0.5〜1.2時間十分に攪拌し、その後中和する。

本発明に従つて製造されたサスペンションは更に脱ガスしたり、ガスを吹き込んだり、乾燥させたり、あるいは添加剤を加えてもよい。他の充填材または充填材含有ポリマー例えばいわゆるポリマーポリオールも本発明のサスペンションと混合してもよい。本発明のサスペンションはまた他のタイプの変性ポリオールの製造のための出発原料。例えば上述の米国特許第3,383,335号、第3,304,445号、第3,304,273号、第3,523,093号及び第3,110,695号並びにドイツ特許第1,152,536号に記載されたよう

に例えばスチレンとアクリロニトリルの混合物をグラフトすることによるいわゆるポリマーポリオールの製造のための出発原料としても適当である。しかしながら、他の有機充填材粒子例えばポリ尿素樹脂またはポリヒドロジカルボンアミドもドイツ特許公告第1,168,073号及び第1,260,142号、並びにドイツ特許公開第2,324,134号、第2,423,984号、第2,512,385号、第2,513,815号、第2,550,796号、第2,550,797号、第2,550,833号及び第2,550,862号に記載されているように、その中でその場で製造してもよい。本発明にかかるサスペンションは、イソシアネート重合加プロセスによるポリウレタンの製造のための特に有用な出発原料である。何故ならば、ポリウレタンの製造の間に妨害例えば発泡中の崩壊を引き起こすカルボキシル基が中和されているからである。本サスペンションは軟質、硬質又は半硬質発泡ポリウレタン樹脂及び非発泡ポリウレタン例えばポリウレタンエラストマー、ポリウレタン熱可塑性プラスチックまたはポリウレ

タン硬質体 (duromer) の双方の製造に適當である。

この目的で本発明にかかるサスペンションはそれ自体公知の方法でポリイソシアネート及び必要に応じて他の高分子量及び／又は低分子量ポリヒドロキシ化合物またはポリアミドを必要に応じて触媒、発泡剤、安定剤及びそれ自体公知の他の添加剤の存在下で反応させる。この場合ワンショット・プロセス及びプレポリマーまたはセミ・プレポリマープロセスの両方とも適當である。

本発明にかかるサスペンションの製造を実施例によつて以下に具体的に説明する。

記載した多及び部は他の断りがない限りそれぞれ重量多及び重量部である。

次の特徴を有する充填材を次の実施例で使用した。

充填材D：結晶状のピレネー (Pyrenean) 方解石；大きい方の断片 (upper section)：/ 0 μm ；平均粒子直径：3 μm ；2 μm より小さいもの：40%；

充填材E：ドロマイト；大きい方の断片：9 μm ；

平均粒子直径：3 μm ；2 μm より細かいもの：65%；

充填材M：ウルゴニク (Urgonic) 方解石；

40 μm のふるい上の残渣：0.1%以下；

大きい方の断片：/ 0 μm ；平均粒子直径：3 μm ；2 μm より細かいもの：35%；

充填材O：微結晶状のシャンペン白亜；大きい方の断片：5 μm ；平均粒子直径：/ μm ；

2 μm より細かいもの：90%；

充填材H：結晶状の炭酸カルシウム；大きい方の断片：7 μm ；平均粒子直径：/ .5 μm ；

2 μm より細かいもの：70%；

実施例では次のポリオールを使用した。

ポリオール1：トリメチロールプロパンを開始剤とし83%のプロピレンオキサイド及び最後に/ 7%のエチレンオキサイドから合成されたポリエーテル；水酸基価28

ポリオール2：グリセリンを開始剤とし90%のプロピレンオキサイド及び最後に/ 0%のエチレンオキサイドから合成されたポリエーテル；水酸基価38

ポリオール3：トリメチロールプロパンを開始剤とするポリプロピレンオキサイド；水酸基価56

ポリオール4：プロピレングリコールを開始剤とし80%のプロピレンオキサイド及び最後に20%のエチレンオキサイドから合成されたポリエーテル；水酸基価28

ポリオール5：トリメチロールプロパンを開始剤とし75%のプロピレンオキサイドと25%のエチレンオキサイドから合成されたポリエーテル；水酸基価35

安定剤として使用するグラフトポリマーは次のような一般的方法によつて製造した。

ポリオール (A部)、アクリル酸 (B部)、ステレン (C部) 及び α -ブチルパーオクトエート

(A+B+Cの和の/%)を懸濁を充填させた攪拌容器に仕込む。それから前記混合物を攪拌しながら95°Cに8時間保ち、それによりグラフト重合を行なうと粘度が増加する。反応混合物又はその中和生成物を直接安定剤として使用する。

A+B+C=100とすれば、グラフトポリマーはポリオール数字、使用した酸の量及び使用したステレンの量によつて以下に簡単に特徴付けられる。つまり、安定剤// / 0 / 20は70%のポリオール1、/ 0%のアクリル酸及び20%のステレンからのグラフトポリマーである。

サスペンションは次のような一般的方法で作られる。

安定剤をベースのポリオールに溶かし、それから充填材を予定した温度にて加える。この混合物を更に記載した温度にて更に/ 時間強く攪拌すると、安定なサスペンションが得られる。これを必要に応じて十分に攪拌しながら中和又は部分中和のために用意した塩基に加える。その後混合物を更に/ 時間強く攪拌する。

それぞれのケースで中和に使用した塩基の種類、及び中和度(%)を以下の表に示す。その場合、安定剤に存在するカルボキシル基/モルに対して/塩基当量を使用したとき/100%中和と記述する。

実施例では次の塩基を使用した。

- a: 4モルの水酸化ナトリウム溶液
- b: 微粉化した水酸化カルシウム
- c: トリエチルアミン
- d: 1モルのオレイン酸と1モルのトリエチレンテトラミンから合成したアミン
- e: エチレンジアミン
- f: エタノールアミン
- g: アンモニアガス
- h: 1,4-ジアザ-ビスクロ-(2,2,2)オクタン
- i: トリエチレンテトラミン

以下に記述した実験でサスペンションの沈降安定性(沈降のしにくさ)を評価した。

テストするサスペンションを円筒状の試験管に10cm(高さ)分注いた。この試験管を45°での

加温キャビネットに入れ、そこに8時間置いた。それからポリオール沈殿を良好な照明によつて多かれ少なかれ透明な表面層として次のように評価した。

上の方の沈降の尺度(S_1)

- $S_1 = 1$: 沈殿が認められない
- 2: 沈殿が厚さ1mm以下
- 3: 沈殿が厚さ1~3mmの間
- 4: 沈殿が厚さ3mm以上

沈降レベルの底層が円筒状試験管の底に沈積したかどうかを見つけるために、良好な照明で検査を行なつた。評価は次のように行なつた。

低い方の沈降の尺度(S_2)

- $S_2 = 1$: 沈殿が認められない
- 2: 沈降レベルを示す
- 3: 底層としてはつきり沈殿

最後に45°で貯蔵したサンプルの性質を評価した。

$V = 1$: 均質、完全に流動性

2: 凝固した、凝結、綿状沈殿、しかし未だ

流動性

$V = 3$: 増粘した、凝固した、固化、かろうじて

流動性

応用の観点から言えば、 $V = 1$ のタイプは所望の応用に適當であるが、他方、凝固現象及び増粘は不均質及びより困難な取扱性をもたらし、余り適當ではない。

実施例系	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリオールの種類	/	/	/	/	/	/	/	2	2	3	3	3
充填材の種類	D	D	D	E	M	O	H	D	D	D	D	D
サスペンション中の 充填材の含有率(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
安定剤の種類	-	1/10/10	2/10/20	1/10/10	1/10/20	1/10/10	1/10/10	-	2/10/20	-	3/10/30	3/10/30
サスペンション中の 安定剤の含有率(%)	-	0.6	0.5	0.7	0.4	0.8	0.9	-	0.6	-	0.25	0.5
塩基の種類	-	c	c	c	e	e	e	-	f	-	e	b
中和度(%)	-	10	100	80	50	100	30	-	50	-	90	100
製造温度(℃)	20	25	20	28	22	22	20	25	23	22	25	25
評価値 S ₁	3	/	/	/	/	/	2	2	/	3	/	/
評価値 S ₂	3	2	/	2	/	2	/	3	/	3	/	/
評価値 V	1-2	/	/	/	/	/	/	1-2	/	2	/	/

続 き

実施例系	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
ポリオールの種類	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5
充填材の種類	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
サスペンション中の 充填材の含有率(%)	30	30	30	15	30	15	30	15	30	30	30
安定剤の種類	3/10/30	-	4/10/10	-	-	5/10/10	5/10/10	5/10/10	5/10/10	5/10/10	5/10/10
サスペンション中の 安定剤の含有率(%)	0.3	-	0.6	-	-	1.2	0.5	1.2	0.5	0.5	0.5
塩基の種類	-	-	e	-	-	-	-	i*	e	b	a
中和度(%)	-	-	85	-	-	-	-	50	95	100	100
製造温度(℃)	25	25	22	25	25	23	23	23	23	23	23
評価値 S ₁	/	2	/	3	2	/	/	2	/	/	/
評価値 S ₂	/	3	/	3	2	2	/	/	/	1-2	/
評価値 V	/	1-2	/	2	3	/	/	/	/	/	/

* 充填材を加える前に沈殿物に加えた塩基

続 き

実施例	24	25	26	27	28	29	30
ポリオールの種類	5	5	5	5	5	5	5
充填材の種類	D	O	D	D	D	D	D
サスペンション中の 充填材の含有率(%)	30	30	30	30	30	40	40
安定剤の種類	5/10/10	5/10/10	1/10/20	5/10/10	5/10/10	5/10/20	5/10/10
サスペンション中の 安定剤の含有率(%)	1.5	0.75	0.3	0.5	0.55	0.75	0.75
塩基の種類	a	b	c	d	e	e	e
中和度(%)	90	100	100	100	95	6	12
製造温度(℃)	23	22	20	20	20	26	26
評 価 S ₁	/	/	/	/	/	/	/
評 価 S ₂	1-2	/	/	/	1-2	1-2	/
評 価 V	/	/	/	/	/	/	/

表に示した実施例及びその結果から、本発明の特許請求の範囲に記載した割合で加えられたグラフトポリマーは、はつきりと安定化効果を示すことがわかる。

中和の目的で有機及び無機塩基のいずれを加えても、そのことで安定化効果が損われることはなく、むしろ改善すら示される。従つて、本発明に従えば肝臓安定性の良好な分散体を得ることができ、その遊離カルボキシル基の含有量はイソシアネート重付加プロセスの要求に応じて調節できる。

実施例26、27及び28で製造した分散体を利用して発泡ポリウレタン樹脂の製造を次の例で示す。

33.3部の適当な分散体を66.7部のポリエーテルで希釈する。このポリエーテルは87部のプロピレンオキサイド及び13部のエチレンオキサイドをトリメチロールプロパンに付加させることによつて得られたもので、その水酸基価は28である。

それから、攪拌しながら次のものを素早く加え

る。

2.9部の水

0.5部のジアザビスクロオクタン

0.8部のN-メチルモルホリン

0.1部のビス-(N,N-ジメチルアミノエチル)-エーテル

0.03部のジブチル錫ジラウレート

及び1.1部の市販のポリエーテルシロキサン・フォーム安定剤

その後80%のトリレンジイソシアネートと20%の市販の粗製ジフェニルメタンジイソシアネートとから調製した混合物(イソシアネート基含有率44.5%)36部を加える。

何のトラブルもなしに発泡が行なわれる。得られたフォームは4.0 kg/m³のかさ密度及び次の機械的性質を有する。

	分散体		
	26	27	28
引 張 強 度 (KPa) (DIN 53571)	140	135	140
破 断 伸 度 (%) (DIN 53571)	200	180	175
40% 圧縮硬度 (KPa) (DIN 53577)	3.6	3.7	3.7
90% 圧縮永久ひずみ (%) (DIN 53572)	14.0	14.2	14.4

相当するが中和してない分散体（実施例 / 3、
/ 8 及び / 9）を発泡させ、匹敵するフォームを
得るためには、シリコン安定剤の量を約25%増
加させなければならず、また塩基性混合触媒の量
を約15%増加させなければならない。

破断伸度の圧縮硬度に対する良好な比率は、非
常に高い荷重負担能力及び低い重量を有する家具
工業（例えば椅子の詰め物）用フォームが本発明
にかかる分散体から製造できることを物語る。

代理人の氏名 川原田 一 穂

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.